

**Bibliographic Fields****Document Identity**

(19) 【発行国】

日本国特許庁 ( J P )

(12) 【公報種別】

公開特許公報 ( A )

(11) 【公開番号】

特開平 8 - 2 4 5 8 6 9

(43) 【公開日】

平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 9 月 2 4 日

**Public Availability**

(43) 【公開日】

平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 9 月 2 4 日

**Technical**

(54) 【発明の名称】

ポリカーボネート樹脂組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08L 69/00 LPR

C08G 63/668 NNH

63/688 NNK

/(C08L 69/00

67:02 )

【FI】

C08L 69/00 LPR

C08G 63/668 NNH

63/688 NNK

【請求項の数】

1

【出願形態】

O L

【全頁数】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 8- 245869

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) September 24\*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1996 (1996) September 24\*

(54) [Title of Invention]

**POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION**

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

C08L 69/00 LPR

C08G 63/668 NNH

63/688 NNK

// (C08L 69/00

67:02 )

[FI]

C08L 69/00 LPR

C08G 63/668 NNH

63/688 NNK

[Number of Claims]

1

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

8

8

**Filing****【審査請求】**

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

**(21) 【出願番号】**

(21) [Application Number]

特願平 7 - 4 8 4 0 1

Japan Patent Application Hei 7- 48401

**(22) 【出願日】**

(22) [Application Date]

平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 3 月 8 日

1995 (1995) March 8\*

**Parties****Applicants****(71) 【出願人】**

(71) [Applicant]

**【識別番号】**

[Identification Number]

0 0 0 0 0 3 0 0 1

000003001

**【氏名又は名称】**

[Name]

帝人株式会社

TEIJIN LTD. (DB 69-054-0885)

**【住所又は居所】**

[Address]

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Minamihommachi  
1-6-7**Inventors****(72) 【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

伊藤 隆

Ito Takashi

**【住所又は居所】**

[Address]

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会  
社岩国研究センター内Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Hinode-cho 2-1 Teijin  
Ltd. (DB 69-054-0885) Iwakuni Research Center \***(72) 【発明者】**

(72) [Inventor]

**【氏名】**

[Name]

城戸 伸明

Kido Nobuaki

**【住所又は居所】**

[Address]

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会  
社岩国研究センター内Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Hinode-cho 2-1 Teijin  
Ltd. (DB 69-054-0885) Iwakuni Research Center \***(72) 【発明者】**

(72) [Inventor]

## 【氏名】

松村 俊一

## 【住所又は居所】

山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社  
社岩国研究センター内

## Agents

(74) 【代理人】

## 【弁理士】

## 【氏名又は名称】

前田 純博

## Abstract

(57) 【要約】

## 【目的】

ポリカーボネート樹脂の本有する透明性を損なうことなく、水洗しても制電性能が低下しない永久的な帯電防止効果を有するポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

## 【構成】

(A1)炭素数 6~20 の芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル、(A2)数平均分子量 200~50000 のポリ(アルキレンオキシド)グリコール、及び(A3)炭素数 2~8 のグリコール、を重縮合して得られるポリエーテルエステル(A)5~40 重量部及びポリカーボネート樹脂(B)95~60 重量部からなる樹脂組成物において、上記(A1)が特定のスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステルを 2~50 モル%含み、かつ(A)を構成する上記(A2)の含有量が、(A1)、(A2)及び(A3)の合計量の 5~80 重量%であり、かつ(B)が、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールを特定量共重合したポリカーボネート樹脂である。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A1)炭素数 6~20 の芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル、(A2)数平均分子量 200~50000 のポリ(アルキレンオキシド)グリコール、及び(A3)炭素数 2~8 のグリコール、を重縮合して得られるポリエーテルエステル(A)5~40 重量部及びポリカーボネート樹脂

## [Name]

Matsumura Shun-ichi

## [Address]

Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Hinode-cho 2-1 Teijin  
Ltd. (DB 69-054-0885) Iwakuni Research Center \*

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

## [Patent Attorney]

## [Name]

Maeda Sumihiro

(57) [Abstract]

## [Objective]

Book of polycarbonate resin without impairing transparency which it possesses, water wash doing, it offers polycarbonate resin composition which possesses permanent antistatic effect where antistatic performance does not decrease.

## [Constitution]

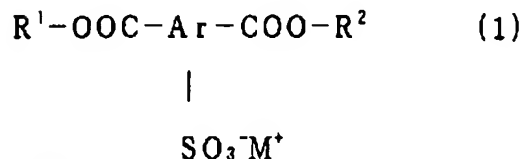
condensation polymerization doing poly (alkylene oxide ) glycol , of ester , (A2 ) number average molecular weight 200~50000 of aromatic dicarboxylic acid and/or of (A1 ) carbon number 6~20, and glycol , of (A3 ) carbon number 2~8 2 - 50 mole % including ester of aromatic dicarboxylic acid and/or where above-mentioned (A1 ) is substituted with specific sulfonate group polyetherester which is acquired (A ) 5 - 40 parts by weight and polycarbonate resin (B ) in resin composition which consists of 95 - 60 parts by weight , At same time content of above-mentioned (A2 ) which (A ) the configuration is done, (A1 ) , (A2 ) and with 5 - 80 weight % of total amount of (A3 ) , at same time (B ) , is polycarbonate resin which poly (alkylene oxide ) glycol certain amount is copolymerized.

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

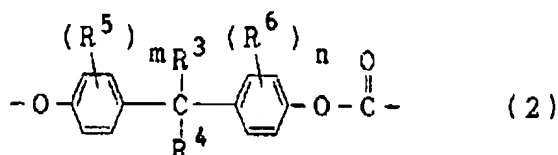
condensation polymerization doing poly (alkylene oxide ) glycol , of ester , (A2 ) number average molecular weight 200~50000 of aromatic dicarboxylic acid and/or of (A1 ) carbon number 6~20, and glycol , of (A3 ) carbon number 2~8 polyetherester which is acquired (A ) 5 - 40 parts by weight and polycarbonate resin (B ) in polycarbonate resin

(B)95~60重量部とからなるポリカーボネート樹脂組成物において、上記(A1)が下記式(1)



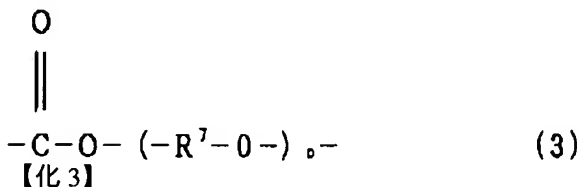
【化1】

[式(1)中、Ar は炭素数 6~12 の 3 価の芳香族基を表し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1~6 のアルキル基又は炭素数 6~12 のアリール基を表し、M<sup>+</sup> は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。]で表されるスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステルを 2~50 モル%含み、かつ上記ポリエーテルエステル(A)を構成する上記(A2)の含有量が、(A1)、(A2)及び(A3)の合計量の 5~80 重量%であり、かつポリカーボネート樹脂(B)が主として下記式(2)及び(3)



【化2】

[式(2)中、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1~5 のアルキル、炭素数 5~6 のシクロアルキル基であり、R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> とは互いに結合していてもよい。R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、炭素数 1~5 のアルキル基、ハロゲン原子、又はフェニル基であり、m 及び n はそれぞれ独立に 0、1 又は 2 である。]



【化3】

composition which consists of 95 - 60 parts by weight , above-mentioned (A1 ) below-mentioned Formula (1)

[Chemical Formula 1]

2 - 50 mole % including ester of aromatic dicarboxylic acid and/or which is substituted with sulfonate group which is displayed with [In Formula (1), Ar displays aromatic group of trivalent of the carbon number 6~12, R<sup><sup>1</sup></sup> and R<sup><sup>2</sup></sup> display alkyl group of hydrogen atom , carbon number 1~6 or the aryl group of carbon number 6~12 in respective independence, M<sup><sup>+</sup></sup> displays metal ion , tetraalkyl phosphonium ion or tetraalkyl ammonium ion . ], at same time the content of above-mentioned (A2 ) which above-mentioned polyetherester (A ) the configuration is done, (A1 ) , (A2 ) and with 5 - 80 weight % of total amount of (A3 ) , at same time polycarbonate resin (B ) mainly below-mentioned Formula (2) and (3)

[Chemical Formula 2]

[In Formula (2), in respective independence, with cycloalkyl group of the alkyl , carbon number 5~6 of hydrogen atom , carbon number 1~5, it is possible to connect R<sup><sup>3</sup></sup> and R<sup><sup>4</sup></sup> with R<sup><sup>3</sup></sup> and R<sup><sup>4</sup></sup> mutually. As for R<sup><sup>5</sup></sup> and R<sup><sup>6</sup></sup> in respective independence, with alkyl group , halogen atom , or phenyl group of carbon number 1~5, as for m and n 0, 1 or 2 is irrespective independence. ]

[Chemical Formula 3]

[式(3)中、R<sup>7</sup>は炭素数 2~4 の分岐していてもよいアルキル基であり、p は 20~3000 の整数である。]で表される繰り返し単位からなり、該繰り返し単位(3)が重量比で下記式(4)

$$0.01 \leq (III) / \{ (II) + (III) \} \leq 0.5$$

【数 1】

[式(4)中、(II)は上記式(2)で表される繰り返し単位の重量であり、(III)は上記式(3)で表される繰り返し単位の重量である。]を満たすことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

## Specification

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【産業上の利用分野】

本発明は制電性を有するポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは優れた帯電防止効果があり、かつかかる効果が水洗によっても低下しない永久帯電防止性能を有するポリカーボネート樹脂組成物に関する。

#### 【0002】

#### 【従来技術】

プラスチック材料はその優れた諸特性を生かし、電気電子用部材、自動車用部材、医療用部材、生活用品、その他各種成形品として使用されている。

ところで、一般にプラスチックには、電気絶縁性が高いという特徴があるが、そのためにかえって帯電した静電気が散逸しにくく、製品へのほこりの付着、作業への電撃、計器類や IC チップ類の誤動作といった問題が生じている。

そのため、各種のプラスチック材料に対して帯電防止方法の研究がなされてきた。

#### 【0003】

プラスチック材料等の樹脂の帯電防止方法としては、内部添加型と塗布型がある。

To consist of repeat unit which is displayed with [In Formula (3), as for R<sup>7</sup> with alkyl group carbon number 2~4 has been allowed to have diverged, p is integer 20 - 3000. ], said repeat unit (3) being weight ratio , below-mentioned Formula (4)

(4)

[Mathematical Formula 1]

polycarbonate resin composition . which designates that [In Formula (4), as for (II ) with weight of repeat unit which is displayed with above Formula (2), (III ) is weight of repeat unit which is displayed with above Formula (3). ] is filled up as feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention regards polycarbonate resin composition which possesses antistatic , furthermore as for details there is a antistatic effect which is superior, effect which at same time catches being water wash , it regards polycarbonate resin composition which possesses permanent static prevention performance which does not decrease.

[0002]

[Prior Art]

plastic material that utilizes characteristics which is superior, is used member , automotive member , medical application member , life goods , for electricity electron in addition as various molded article .

By way, generally, there is a feature that in plastic electrical insulating property is high,, but problem where static electricity which static charge is made rather because of that was difficult to dissipate, electric shock , meter to deposit and worker of dust to product and malfunction of IC chip said occurs.

Because of that, you did research of antistatic method vis-a-vis various plastic material .

[0003]

As antistatic method of plastic material or other resin , there is a internally added type and a coated type .

塗布型では、別行程が必要であり、製造プロセス上は、内部添加型の方が有利である。

【0004】

内部添加型による方法ではこれまで、アルキルスルホン酸塩やアルキルベンゼンスルホン酸塩等のイオン性帯電防止剤(界面活性剤)を樹脂中に練り込む方法が、効果や経済性に優れるために一般的に採用されてきた。

【0005】

中でもイオン性界面活性剤としてアルキル(アリール)スルホン酸塩を利用した系はよく検討されており、制電効果の大きいものとして、例えば、アルカンのセカンダリー位をスルホン酸金属塩に置換したもの(特開平 5-222241 号)、ホスホニウム塩を利用したもの(特開昭 62-230835 号)が開示されている。

しかし、こうした低分子量の界面活性剤を利用する方法では、かかる界面活性剤が樹脂表面に染み出すために、制電効果は高いものの、拭いたり、水洗いしたりするとその効果が低下するという問題点がある。

【0006】

そこで、水洗しても効果がなくなる、永久的な制電効果を付与するものとして、制電性ポリマーを樹脂に混合する方法が記載されている。

例えば、特開昭 62-273252 号において、ポリカーボネートとポリスチレン系ポリマーからなる樹脂に対して、ポリエーテルエステルアミドを制電性ポリマーとして利用することが記載されている。

また、特開平 5-97984 号においては、高分子系帯電防止剤として、幹ポリマーがポリアミド、枝ポリマーがポリアルキレンエーテルとポリエステルとのブロックポリマーからなるグラフトポリマーが記載されており、表面固有抵抗を減少させる効果について述べられている。

芳香族環をスルホン酸塩置換された構造を分子中に有する制電ポリマーについては、米国特許 4006123 号及び米国特許 4035346 号において、スルホン酸ホスホニウム塩を分子中に有するガラス転移温度 25 deg C 以下のポリアミドについて記載されている。

しかしこうしたポリマーは、制電効果を高めるためには比較的多くの量を樹脂に混合する必要があるため、かかる樹脂本来の有してい

With coated type , another distance being necessary, on production process , internally added type is more profitable.

[0004]

With internally added type with method so far, method which kneads alkyl sulfonate and alkylbenzene sulfonate or other ionic antistatic agent (Boundary surfactant ) in resin , was adopted generally because it is superior in effect and economy .

[0005]

As ionic surfactant utilizes alkyl (aryl ) sulfonate system which is well examined even among them, those which substitute secondary position of the for example alkane in metal sulfonate salt as antistatic effect is large, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-222241 number), thing (Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-230835 number) which utilizes phosphonium salt is disclosed.

But, when with method which utilizes boundary surfactant of such low molecular weight , this boundary surfactant dyeing in order to discover, as for the antistatic effect although it is high, wipes in resin surface , water wash does there is a problem that effect decreases.

[0006]

Then, water wash doing, method which mixes antistatic polymer to resin a effect does not stop, permanent antistatic effect grants, is stated.

In for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-273252 number, vis-a-vis resin which consists of polycarbonate and polystyrene-based polymer , utilizing polyetherester amide as antistatic polymer is stated.

In addition, trunk polymer graft polymer where polyamide , branched polymer consists of block polymer of polyalkylene ether and polyester is stated regarding Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-97984 number, as polymer antistatic agent , is expressed concerning effect which decreases surface specific resistance .

Concerning antistatic polymer which possesses structure which aromatic ring the sulfonate is substituted in molecule , it is stated possesses phosphonium sulfonate salt in molecule in U.S. Patent 4006123 number and U.S. Patent 4035346 number, concerning the polyamide below glass transition temperature 25 deg C which.

But as for polymer such as these, in order antistatic effect to raise, because relative it is necessary to mix many quantities to the resin , this resin original heat resistance and mechanical

た耐熱性や機械物性を損なってしまうとか、ポリマーが特殊になるため製造コストが高い、かかるポリマーのガラス転移温度が低いために取り扱いにくいなどの問題がある。

【0007】

ところで、特開平 6-57153 号公報において、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、グリコール、及び多価カルボン酸を縮合してなるポリエーテルエステルについて開示されている。

このポリマーは制電性の時間安定性はあるものの、樹脂に付与される制電性の大きさは十分とはいいがたく、その効果を上げるためには、イオン性の帯電防止剤を別にさらに添加する必要がある。

しかしながら、その場合には上記と同様に、水洗により制電効果がかなり低下してしまうという問題がある。

【0008】

一方、ポリカーボネート樹脂は、透明性に優れるという特徴を有しているが、帯電防止剤を添加した場合、制電効果は得られるものの、濁りを生じるため、透明性が損なわれ、透明部材用途としての使用が著しく制限されるという欠点がある。

【0009】

以上のように、良好な物性、及び耐熱性を兼ね備えた永久的かつ大きな帯電防止効果を有する樹脂組成物は得られていないのが現状である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、大きい制電性を、水洗や拭き取り等によっても制電効果の低下することなく永久的に有し、かつ良好な物性、成形性及び耐熱性を兼ね備えたポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、スルホン酸塩基で核置換された特定の芳香族ジカルボン酸成分を含有してなるポリエーテルエステルを、ポリ(アルキレンオキシド)グリコールを共重合したポリカー

property which it has possessed are impaired when, because polymer becomes special in particular, the production cost is high, there is handling difficult or other problem because glass transition temperature of this polymer is low.

[0007]

By way, condensing poly (alkylene oxide) glycol, glycol, and polybasic carboxylic acid in Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-57153 disclosure, it is disclosed concerning polyetherester which becomes.

As for this polymer as for time stability of antistatic although it is, as for size of antistatic which is granted to resin fully it is good, but in order want, to increase effect, it is necessary furthermore to add ionic antistatic agent separately.

But, in that case, there is a problem in same way as description above, antistatic effect decreases quite with water wash.

[0008]

On one hand, polycarbonate resin, has had feature that it is superior in the transparency, but when antistatic agent is added, as for antistatic effect although it is acquired, in order to cause turbidity, transparency is impaired, is considerably restricted, there is a deficiency that use as transparent member application.

[0009]

Like above, satisfactory property, and is permanent which holds the heat resistance and as for resin composition which possesses large antistatic effect fact that it is not acquired present state.

[0010]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is to possess objective of this invention, in permanent large antistatic, antistatic effect decreasing water wash and even such as wiping without, at same time to offer satisfactory property, moldability and polycarbonate resin composition which holds the heat resistance.

[0011]

[Means to Solve the Problems]

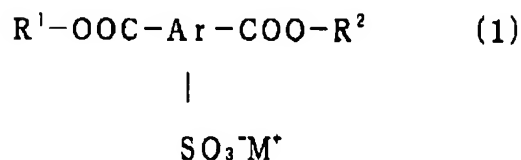
As for these inventors in order that above-mentioned problem is solved, result of diligent investigation, containing specific aromatic dicarboxylic acid component which ring-substituted is done with sulfonate group, without impairing transparency of this polycarbonate resin the polyetherester which becomes,

ポネート樹脂に特定量混合することにより、かかるポリカーボネート樹脂の透明性を損なうことなく、大きい制電性を永久的に付与できることを見だし、本発明に到達した。

【0012】

すなわち本発明は、(A1)炭素数 6~20 の芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル、(A2)数平均分子量 200~50000 のポリ(アルキレンオキシド)グリコール、及び(A3)炭素数 2~8 のグリコール、を重縮合して得られるポリエーテルエステル(A)5~40 重量部及びポリカーボネート樹脂(B)95~60 重量部とからなるポリカーボネート樹脂組成物において、上記(A1)が下記式(1)

【0013】



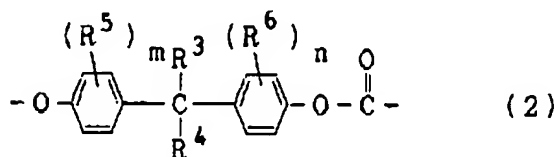
【化 4】

【0014】

[式(1)中、Ar は炭素数 6~12 の 3 価の芳香族基を表し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1~6 のアルキル基又は炭素数 6~12 のアリール基を表し、M<sup>+</sup> は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。]で表されるスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステルを 2~50 モル%含み、かつ上記ポリエーテルエステル(A)を構成する上記(A2)の含有量が、(A1)、(A2)及び(A3)の合計量の 5~80 重量%であり、かつポリカーボネート樹脂(B)が主として下記式(2)及び(3)

【0015】

【化 5】



by certain amount mixing in polycarbonate resin which copolymerizes poly (alkylene oxide) glycol, being able to grant large antistatic to permanent index, It arrived in this invention.

[0012]

Namely as for this invention, condensation polymerization doing poly (alkylene oxide) glycol, of the ester, (A2) number average molecular weight 200~50000 of aromatic dicarboxylic acid and/or of (A1) carbon number 6~20, and glycol, of (A3) carbon number 2~8 polyetherester which is acquired (A) 5 - 40 parts by weight and polycarbonate resin (B) in polycarbonate resin composition which consists of 95 - 60 parts by weight, above-mentioned (A1) the below-mentioned Formula (1)

[0013]

[Chemical Formula 4]

[0014]

2 - 50 mole % including ester of aromatic dicarboxylic acid and/or which is substituted with sulfonate group which is displayed with [In Formula (1), Ar displays aromatic group of trivalent of the carbon number 6~12, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> display alkyl group of hydrogen atom, carbon number 1~6 or the aryl group of carbon number 6~12 in respective independence, M<sup>+</sup> displays metal ion, tetraalkyl phosphonium ion or tetraalkyl ammonium ion.], at same time the content of above-mentioned (A2) which above-mentioned polyetherester (A) the configuration is done, (A1), (A2) and with 5 - 80 weight % of total amount of (A3), at same time polycarbonate resin (B) mainly below-mentioned Formula (2) and (3)

[0015]

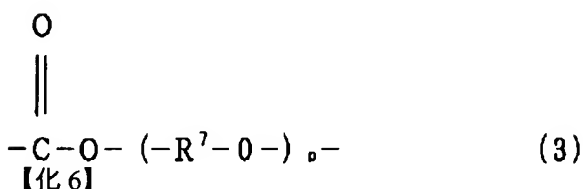
[Chemical Formula 5]



【0016】

[式(2)中、 $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1~5 のアルキル、炭素数 5~6 のシクロアルキル基であり、 $R^3$  と  $R^4$  とは互いに結合していてもよい。 $R^5$  及び  $R^6$  はそれぞれ独立に、炭素数 1~5 のアルキル基、ハロゲン原子、又はフェニル基であり、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ独立に 0、1 又は 2 である。]

【0017】



【0018】

[式(3)中、 $R^7$  は炭素数 2~4 の分岐していてもよいアルキル基であり、 $p$  は 20~3000 の整数である。]で表される繰り返し単位からなり、該繰り返し単位(3)が重量比で下記式(4)

【0019】

【数 2】

$$0.01 \leq (\text{III}) / \{ (\text{II}) + (\text{III}) \} \leq 0.5 \quad (4)$$

【0020】

[式(4)中、(II)は上記式(2)で表される繰り返し単位の重量であり、(III)は上記式(3)で表される繰り返し単位の重量である。]を満たすことを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物である。

【0021】

以下、本発明を詳述する。

【0022】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリエーテルエステル(A)、及びポリ(アルキレンオキシド)グリコール共重合ポリカーボネート樹脂(B)とから実質的になる。

【0016】

[In Formula (2), in respective independence, with cycloalkyl group of the alkyl, carbon number 5~6 of hydrogen atom, carbon number 1~5, it is possible to connect  $R^{>3}$  and  $R^{>4}$  mutually. As for  $R^{>5}$  and  $R^{>6}$  in respective independence, with alkyl group, halogen atom, or phenyl group of carbon number 1~5, as for  $m$  and  $n$  0, 1 or 2 is in respective independence. ]

【0017】

[Chemical Formula 6]

【0018】

To consist of repeat unit which is displayed with [In Formula (3), as for  $R^{>7}$  with alkyl group carbon number 2~4 has been allowed to have diverged,  $p$  is integer 20 - 3000. ], said repeat unit (3) being weight ratio, below-mentioned Formula (4)

【0019】

[Mathematical Formula 2]

【0020】

It is a polycarbonate resin composition which designates that [In Formula (4), as for (II) with weight of repeat unit which is displayed with above Formula (2), (III) is weight of repeat unit which is displayed with above Formula (3). ] is filled up as feature.

【0021】

Below, this invention is detailed.

【0022】

polycarbonate resin composition of this invention, polyetherester (A), and becomes from poly(alkylene oxide) glycol copolymerized polycarbonate resin (B) substantially.

## 【0023】

本発明におけるポリエーテルエステル(A)を構成する成分の一つである炭素数 6~20 の芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、2、7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸を挙げることができる。

また炭素数 6~20 の芳香族ジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジエチル、2、6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2、6-ナフタレンジカルボン酸ジエチル、2、7-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2、7-ナフタレンジカルボン酸ジエチル等を挙げることができる。

これらは芳香環にアルキル基、ハロゲン等の置換基を有していてもよい。

これらのうちで、取り扱い性の点からは、テレフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、2、6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルが好ましい。

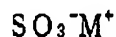
## 【0024】

本発明において、上記芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル(A1)は、下記式(1)

## 【0025】



|



## 【化 7】

## 【0026】

で表されるスルホン酸塩基(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>)で置換された芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル(A1')を 2~50 モル%含むことが必要である。

## 【0027】

上記式(1)において、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1~6 のアルキル基又は炭素数 6~12 のアリール基を表し、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基等の炭素

## 【0023】

terephthalic acid, isophthalic acid, 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid, 2, 7-naphthalenedicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid can be listed configuration is done polyetherester (A) in this invention as aromatic dicarboxylic acid of carbon number 6~20 which is a one of component which.

In addition dimethyl terephthalate, diethyl terephthalate, dimethyl isophthalate, diethyl isophthalate, 2, 6-dimethyl naphthalene dicarboxylate, 2, 6-diethyl naphthalene dicarboxylate, 2, 7-dimethyl naphthalene dicarboxylate, 2, 7-diethyl naphthalene dicarboxylate etc can be listed as aromatic dicarboxylic acid ester of carbon number 6~20.

As for these in aromatic ring alkyl group, halogen or other optionally substituted.

Among these, terephthalic acid, 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid, dimethyl terephthalate, 2, 6-dimethyl naphthalene dicarboxylate is desirable from point of handling property.

## 【0024】

Regarding to this invention, as for ester (A1) of above-mentioned aromatic dicarboxylic acid and/or, below-mentioned Formula (1)

## 【0025】

## [Chemical Formula 7]

## 【0026】

So ester (A1') of aromatic dicarboxylic acid and/or which is substituted with sulfonate group (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>) which is displayed 2 - 50 mole % it is necessary to include.

## 【0027】

In above Formula (1), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> in respective independence, display alkyl group of hydrogen atom, carbon number 1~6 or aryl group of the carbon number 6~12, it is a alkyl group of preferably hydrogen atom, methyl

数 1~3 のアルキル基である。

【0028】

上記式(1)において、 $M^+$  は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン及びテトラアルキルアンモニウムイオンからなる群から選ばれるイオンを表す。

$M^+$  としてはナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、亜鉛イオン、テトラブチルホスホニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン等である。

これらのイオンの内金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオン、亜鉛イオンがより好ましい。

ただし 2 価の金属イオンの場合にはスルホン酸塩基 2 モルに対し、金属イオン 1 モルが対応するものとする。

【0029】

上記式(1)中の Ar は、ベンゼン環、ナフタレン環等の炭素数 6~12 の 3 価の芳香族基であり、これらはまた、アルキル基、フェニル基、ハロゲン、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

【0030】

かかる芳香族ジカルボン酸としては、4-ナトリウムスルホ-イソフタル酸、5-ナトリウムスルホ-イソフタル酸、4-カリウムスルホ-イソフタル酸、5-カリウムスルホ-イソフタル酸、2-ナトリウムスルホ-テレフタル酸、2-カリウムスルホ-テレフタル酸、4-スルホ-イソフタル酸亜鉛、5-スルホ-イソフタル酸亜鉛、2-スルホ-テレフタル酸亜鉛、4-スルホ-イソフタル酸テトラアルキルホスホニウム塩、5-スルホ-イソフタル酸テトラアルキルホスホニウム塩、4-スルホ-イソフタル酸テトラアルキルアンモニウム塩、5-スルホ-イソフタル酸テトラアルキルアンモニウム塩、2-スルホ-テレフタル酸テトラアルキルホスホニウム塩、2-スルホ-テレフタル酸テトラアルキルアンモニウム塩、4-ナトリウムスルホ-2,6-ナフタレンジカルボン酸、4-ナトリウムスルホ-2,7-ナフタレンジカルボン酸、4-カリウムスルホ-2,6-ナフタレンジカルボン酸、4-カリウムスルホ-2,7-ナフタレンジカルボン酸、4-スルホ-2,6-ナフタレンジカルボン酸亜鉛塩等を挙げることができる。

group, ethyl group or other carbon number 1~3.

[0028]

In above Formula (1),  $M^{<sup>+</sup>}$  displays ion which is chosen from the group which consists of metal ion, tetraalkyl phosphonium ion and tetraalkyl ammonium ion.

It is a sodium ion, potassium ion, lithium ion or other alkali metal ion, calcium ion, magnesium ion or other alkaline earth metal ion, zinc ion, tetra butyl phosphonium ion, tetramethyl phosphonium ion, tetra butyl ammonium ion, tetramethyl ammonium ion etc as  $M^{<sup>+</sup>}$ .

Inside metal ion of these ion is desirable, alkali metal ion, zinc ion is more desirable.

However in case of metal ion of dibasic it does metal ion 1mole corresponds vis-a-vis sulfonate group 2mole.

[0029]

In addition as for Ar in above Formula (1), with aromatic group of trivalent of benzene ring, naphthalene ring or other carbon number 6~12, as for these, alkyl group, phenyl group, halogen, alkoxy group or other optionally substituted.

[0030]

As this aromatic dicarboxylic acid, 4-sodium sulfo-isophthalic acid, 5-sodium sulfo-isophthalic acid, 4-potassium sulfo-isophthalic acid, 5-potassium sulfo-isophthalic acid, 2-sodium sulfo-terephthalic acid, 2-potassium sulfo-terephthalic acid, zinc 4-sulfoisophthalate, zinc 5-sulfoisophthalate, zinc 2-sulfoterephthalate, 4-sulfo-isophthalic acid tetraalkyl phosphonium salt, 5-sulfo-isophthalic acid tetraalkyl phosphonium salt, 4-sulfo-isophthalic acid tetraalkyl ammonium salt, 5-sulfo-isophthalic acid tetraalkyl ammonium salt, 2-sulfo-terephthalic acid tetraalkyl phosphonium salt, 2-sulfo-terephthalic acid tetraalkyl ammonium salt, 4-sodium sulfo-2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 4-sodium sulfo-2,7-naphthalenedicarboxylic acid, 4-potassium sulfo-2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 4-sulfo-2,6-naphthalenedicarboxylic acid zinc salt etc can be listed.

また芳香族ジカルボン酸エステルとしては、上記に具体的に列記した芳香族ジカルボン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル等を挙げることができる。

## 【0031】

これらの中で、 $R^1$ 、 $R^2$  がともにメチル基又はエチル基であり、Ar がベンゼン環であり、 $M^+$  がナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオンであることが、重合性、機械特性、色調等の面でより好ましい。

## 【0032】

具体的には、例えば、4-ナトリウムスルホ-イソフタル酸ジメチル、5-ナトリウムスルホ-イソフタル酸ジメチル、4-カリウムスルホ-イソフタル酸ジメチル、5-カリウムスルホ-イソフタル酸ジメチル、2-ナトリウムスルホ-テレフタル酸ジメチル、2-カリウムスルホ-テレフタル酸ジメチル等がさらに好ましい。

## 【0033】

本発明によれば、上記式(1)で表されるスルホン酸塩基で置換された芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステルの使用量は、芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル(A1)の 2~50 モル%に相当する量、すなわち、上記式(1)で表される化合物が、ポリエーテルエステル(A)を構成する芳香族ジカルボン酸成分及び/又はそのエステル成分全体の 2~50 モル%を占めるように共重合させる。

この化合物の割合が 2 モル%未満では、本発明のポリカーボネート樹脂組成物における帯電防止効果が十分ではない。

また 50 モル%を超えると、重合反応が困難になり、十分な重合度のポリエーテルエステル(A)を得にくくなったり、また取り扱い性が悪化する。

上記式(1)で表される芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステルの使用量は好ましくは芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル(A1)の 3~40 モル%であり、より好ましくは 4~30 モル%である。

## 【0034】

本発明におけるポリエーテルエステル(A)の構成成分の一つであるポリ(アルキレンオキシド)グリコール(A2)としては、ポリエチレングリコールから主としてなるポリ(アルキレンオキシド)グリコールが好ましく、ポリ(プロピレンオキシド)グリコール等を含む重合体

In addition dimethyl ester, diethyl ester etc of aromatic dicarboxylic acid which is listed concretely on description above as aromatic dicarboxylic acid ester, can be listed.

## 【0031】

Among these,  $R^{<sup>1</sup>}$ ,  $R^{<sup>2</sup>}$  being methyl group or ethyl group together, Ar being the benzene ring, it is more desirable in polymerizability, mechanical property, color or other aspect for  $M^{<sup>+</sup>}$  to be sodium, potassium or other alkali metal ion.

## 【0032】

Concretely, for example dimethyl 4-sodium sulfoisophthalate, dimethyl 5-sodium sulfoisophthalate, dimethyl 4-potassium sulfoisophthalate, 5-potassium sulfoisophthalate, dimethyl 2-sodium sulfoterephthalate, dimethyl 2-potassium sulfoterephthalate etc furthermore is desirable.

## 【0033】

According to this invention, in order compound which is displayed with the quantity and namely, above Formula (1) which are suitable to 2 - 50 mole % of the ester (A1) of aromatic dicarboxylic acid and/or, to occupy 2 - 50 mole % of ester component entirety of the aromatic dicarboxylic acid component and/or which polyetherester (A) configuration is done it copolymerizes amount used of ester of aromatic dicarboxylic acid and/or which is substituted with sulfonate group which is displayed with above Formula (1).

Ratio of this compound under 2 mole %, antistatic effect in polycarbonate resin composition of this invention is not fully.

In addition when it exceeds 50 mole %, polymerization reaction becomes difficult, becomes difficult to obtain polyetherester (A) of sufficient degree of polymerization, in addition the handling property deteriorates.

amount used of ester of aromatic dicarboxylic acid and/or which is displayed with above Formula (1) with 3 - 40 mole % of ester (A1) of preferably aromatic dicarboxylic acid and/or, is more preferably 4~30mole %.

## 【0034】

poly (alkylene oxide) glycol which is a one of ingredient of polyetherester (A) in this invention (A2) as, becomes mainly from polyethylene glycol poly (alkylene oxide) glycol which is desirable, is possible to include poly (propylene oxide) glycol etc as copolymer component.

ロピレンオキシド)グリコール等を共重合成分として含んでいてもよい。

## 【0035】

かかるポリ(アルキレンオキシド)グリコール(A2)の数平均分子量は 200~50000 であるものを用いる。

かかる分子量が 200 に満たない場合には、十分な制電効果が得られない。

また、実用性の点からは、かかる分子量の上限は 50000 程度である。

ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの好ましい数平均分子量は 500~40000 であり、より好ましくは 1000~30000 である。

## 【0036】

ポリ(アルキレンオキシド)グリコール(A2)の使用量は、ポリエーテルエステル(A)を構成するそれ(A2)の含有量が(A1)、(A2)及び(A3)の仕込みの合計量に対して 5~80 重量%となるようにする。

5 重量%より少ないと帯電防止効果が十分でなく、80 重量%より多い場合には、取り扱い性や耐熱性が良くない傾向になることがある。

好ましい使用量は、得られるポリエーテルエステル(A)全体の 10~60 重量%であり、より好ましくは 12~50 重量%である。

## 【0037】

本発明におけるポリエーテルエステル(A)を構成する炭素数 2~8 のグリコール(A3)は、具体的にはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール等を例示できる。

これらはエーテル結合、チオエーテル結合を含んでいてもよい。

この中で 1,6-ヘキサジオールが、帯電防止性能や取り扱い性の点で好ましい。

## 【0038】

上記ポリエーテルエステル(A)は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比 60/40)の混合溶媒中 35 deg C で測定した還元粘度(濃度 1.2g/dl)が 0.1 以上であることが好ましい。

還元粘度が 0.1 より小さいと、帯電防止効果が十分ではなく、耐熱性や、機械物性低下の

## [0035]

number average molecular weight of this poly (alkylene oxide ) glycol (A2 ) 200 - 50000 uses those which are.

When this molecular weight is not full in 200, sufficient antistatic effect is not acquired.

In addition, as for upper limit of this molecular weight they are 50000 extent from point of practicality .

number average molecular weight where poly (alkylene oxide ) glycol is desirable with 500 - 40000, is more preferably 1000~30000.

## [0036]

Try amount used of poly (alkylene oxide ) glycol (A2 ) , 5 - 80 weight % ago content of that (A2 ) which polyetherester (A ) configuration is done (A1 ) , (A2 ) and vis-a-vis the total amount of addition of (A3 ) .

When it is less than 5 weight % , when antistatic effect not to be a fully , it is more than 80 weight % , there are times when it becomes tendency where handling property and heat resistance are not good.

Desirable amount used , with 10 - 60 weight % of polyetherester (A ) entirety which is acquired, is more preferably 12~50 weight %.

## [0037]

glycol (A3 ) of carbon number 2~8 which polyetherester (A ) in this invention configuration is done can illustrate ethyleneglycol , 1, 4- butanediol , propylene glycol , 1, 6-hexanediol etc concretely.

These may include ether bond , thioether bond .

In this 1 and 6 -hexanediol , are desirable in point of static prevention performance and handling property .

## [0038]

As for above-mentioned polyetherester (A ) , it is desirable for reduced viscosity (concentration 1.2g/dl ) which with 35 deg C in mixed solvent of phenol /tetrachloroethane (weight ratio 60/40 ) was measured to be 0.1 or more .

When reduced viscosity is smaller than 0.1, antistatic effect is not fully , becomes also cause of heat resistance and mechanical

原因ともなる。

還元粘度に対する上限は、ポリマーが実質的に線状の重合体であれば、帯電防止効果の点でも機械物性の点でも高い方が好ましいが、実際の重合の上限は 2.0 程度である。

還元粘度はより好ましくは 0.15 以上であり、さらに好ましくは 0.2 以上である。

【0039】

本発明におけるポリエーテルエステル(A)は、上記成分(A1)~(A3)をエステル交換触媒の存在下、150~300 deg C で加熱溶融し重縮合反応せしめることによって得ることができる。

【0040】

エステル交換触媒としては通常のエステル交換反応に使用できるものなら特に制限はない。

かかるエステル交換触媒としては、三酸化アンチモン等のアンチモン化合物、酢酸第一錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート等の錫化合物、テトラブチルチタネート等のチタン化合物、酢酸亜鉛等の亜鉛化合物、酢酸カルシウム等のカルシウム化合物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩等を例示することができる。

これらのうちテトラブチルチタネートが好ましく用いられる。

【0041】

また、上記触媒の使用量としては、通常のエステル交換反応における使用量でよく、概ね、使用する芳香族ジカルボン酸及び/又はそのエステル 1 モルに対し、0.01~0.5 モル%が好ましく、0.03~0.3 モル%がより好ましい。

【0042】

また、反応時には酸化防止剤等の各種安定剤を併用することも好ましい。

【0043】

これら(A1)~(A3)の化合物を加熱溶融し重縮合する温度としては、初期反応として、150 deg C から 200 deg C で数十分から十数時間エステル化反応及び/又はエステル交換反応を留出物を留去しながら行った後、反応物を高分子量化する重合反応を 180 deg C から 300 deg C で行う。

property decrease.

As for upper limit for reduced viscosity , if polymer is polymer of linear state substantially, in point of antistatic effect and higher one is desirable in point of mechanical property , but upper limit of actual polymerization is 2.0 extent .

reduced viscosity with more preferably 0.15 or greater , furthermore is preferably 0.2 or more .

[0039]

Above-mentioned component (A1 ) - (A3 ) under existing of ester exchange catalyst , the heating and melting it does polyetherester ( A ) in this invention , with 150 - 300 deg C and it can acquire by fact that condensation polymerization it does.

[0040]

If those which can be used for conventional transesterification as ester exchange catalyst there is no special restriction.

As this ester exchange catalyst , it is possible to illustrate antimony trioxide or other antimony compound , stannous acetate , dibutyl tin oxide , dibutyl tin diacetate or other tin compound , tetrabutyl titanate or other titanium compound , zinc acetate or other zinc compound , calcium acetate or other calcium compound , sodium carbonate , potassium carbonate or other alkali metal salt etc.

It can use tetrabutyl titanate among these desirably.

[0041]

In addition, it is possible to be a amount used in conventional transesterification as amount used of above-mentioned catalyst , 0.01 - 0.5 mole % are desirable vis-a-vis ester 1 mole of aromatic dicarboxylic acid and/or which in general, is used, 0.03 - 0.3 mole % are more desirable.

[0042]

In addition, also it is desirable when reacting to jointly use the antioxidant or other various stabilizer .

[0043]

These (A1 ) - heating and melting it does compound of (A3 ) and after from 150,deg C with 200 deg C while removing distillate , doing ten and several hours esterification reaction and/or transesterification from several tens of minutes as initial reaction as temperature which condensation polymerization is done, from 180 deg C it does polymerization reaction which reaction product molecular

deg C で行う。

180 deg C より温度が低いと反応が進まず、300 deg C より温度が高いと、分解などの副反応が起こり易くなるためである。

重合反応温度は 200 deg C から 280 deg C がさらに好ましく、220 deg C から 250 deg C が更に好ましい。

この重合反応の反応時間は反応温度や触媒量にもよるが、通常は数十分から数十時間程度である。

【0044】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物はポリエーテルエステル(A)5~40 重量部、及びポリ(アルキレンオキシド)グリコールを共重合したポリカーボネート樹脂(B)95~60 重量部とからなる。

かかるポリエーテルエステル(A)が 5 重量部より少ないと、該ポリカーボネート樹脂組成物の制電効果が不十分になることがある。

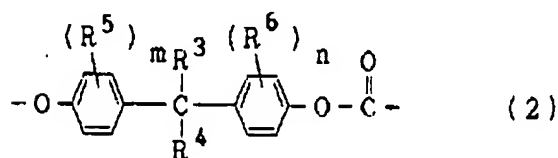
また 40 重量部を超えると、ポリカーボネート樹脂(B)自体の物性が大きく低下することがある。

好ましい割合は、ポリエーテルエステル(A)7~30 重量部、ポリカーボネート樹脂(B)93~70 重量部である。

【0045】

本発明におけるポリカーボネート樹脂(B)は、下記式(2)及び(3)

【0046】



【化 8】

【0047】

〔式(2)中、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1~5 のアルキル又は炭素数 5~6 のシクロアルキル基であり、R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> とは互いに結合していてもよい。R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、炭素数 1~5 のアルキル基、ハロ

weight raising is done with 300 deg C.

When temperature is lower than 180 deg C, when reaction does not advance, temperature is higher than 300 deg C, is because the disassembly or other side reaction it is likely to happen.

polymerization reaction temperature 280 deg C furthermore is desirable from 200 deg C, 250 deg C furthermore are desirable from 220 deg C.

reaction time of this polymerization reaction depends on also reaction temperature and catalyst amount, but it is a several tens of hours extent usually from several tens of minutes.

[0044]

polycarbonate resin composition of this invention polyetherester (A) 5 - 40 parts by weight, and polycarbonate resin which copolymerizes poly (alkylene oxide) glycol (B) consists of 95 - 60 parts by weight.

When this polyetherester (A) is less than 5 parts by weight, there are times when the antistatic effect of said polycarbonate resin composition becomes insufficient.

In addition when it exceeds 40 parts by weight, there are times when property of polycarbonate resin (B) itself decreases largely.

Desirable ratio polyetherester (A) 7 - 30 parts by weight, polycarbonate resin (B) is 93 - 70 parts by weight.

[0045]

As for polycarbonate resin (B) in this invention, below-mentioned Formula (2) and (3)

[0046]

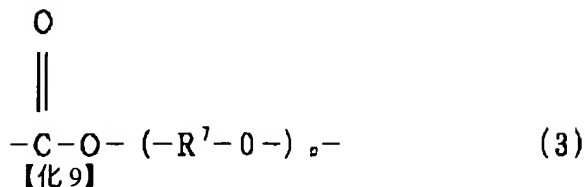
[Chemical Formula 8]

[0047]

[In Formula (2), in respective independence, with alkyl of the hydrogen atom, carbon number 1~5 or cycloalkyl group of carbon number 5~6, it is possible to connect R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> with R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> mutually. As for R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>

ゲン原子、又はフェニル基であり、m、n はそれぞれ独立に 0、1 又は 2 である。]

【0048】



【0049】

[式(3)中、R<sup>7</sup> は炭素数 2~4 の分岐していてもよいアルキル基であり、p は 20~3000 の整数である。]で表される繰り返し単位から主としてなる。

【0050】

式(2)において、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1~5 のアルキル基、炭素数 5~6 のシクロアルキル基であり、例えばメチル、エチル、プロピル、ノルマルブチル、ペンチル、シクロヘキシル等を例示できる。

また R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> とは互いに結合していてもよく、その場合にはシクロアルカン環を構成する。

【0051】

次に R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、炭素数 1~5 のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基を表し、例えばメチル、エチル、プロピル、ノルマルブチル、イソブチル、ペンチル、フェニル、クロロ、ブロモ等を例示できる。

また m、n はそれぞれ独立に 0、1 または 2 である。

【0052】

上記式(2)で表される繰り返し単位としては、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> がともにメチル基であり、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> はともに水素原子であり、m 及び n がともに 0 であるビスフェノール A 型が特に好ましい。

【0053】

上記式(3)において、R<sup>7</sup> はエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基が例示でき、p は

in respective independence, with alkyl group, halogen atom, or phenyl group of carbon number 1~5, as for m, n 0, 1 or 2 is in respective independence. ]

[0048]

[Chemical Formula 9]

[0049]

It becomes mainly from repeat unit which is displayed with [In Formula (3), as for R<sup>7</sup> with alkyl group carbon number 2~4 has been allowed to have diverged, p is integer 20 - 3000. ].

[0050]

In Formula (2), R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> with cycloalkyl group of alkyl group, carbon number 5~6 of hydrogen atom, carbon number 1~5, can illustrate for example methyl, ethyl, propyl, n-butyl, pentyl, cyclohexyl etc to respective independence.

In addition it is possible to have connected with R<sup>3</sup> and the R<sup>4</sup> mutually, in that case cycloalkane ring configuration it does.

[0051]

R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> in respective independence, display the alkyl group, halogen atom, phenyl group of carbon number 1~5 next, can illustrate for example methyl, ethyl, propyl, n-butyl, isobutyl, pentyl, phenyl, chloro, bromo etc.

In addition m, n 0, 1 or 2 is in respective independence.

[0052]

R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> being methyl group together as repeat unit which is displayed with above Formula (2), as for R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> bisphenol A type where with hydrogen atom, m and n is 0 together especially is desirable.

[0053]

In above Formula (3), R<sup>7</sup> be able to illustrate ethylene group, propylene group, tetramethylene group, p is



ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量に対応して決定される。

かかる数平均分子量は好ましくは 1,000~100,000 である。

1,000 未満では、ポリカーボネート樹脂(B)の分子量が低下し物性が劣る原因となることがある。

かかる数平均分子量はより好ましくは 10,000~90,000 であり、さらに好ましくは 2,000~80,000 である。

【0054】

上記式(2)及び(3)で表される繰り返し単位から実質的になるポリカーボネート樹脂(B)は、該繰り返し単位(2)、(3)が下記式(4)

【0055】

$$0.01 \leq (III) / \{ (II) + (III) \} \leq 0.5$$

【数 3】

【0056】

[式(4)中、(II)は上記式(2)で表される繰り返し単位の重量であり、(III)は上記式(3)で表される繰り返し単位の重量である。]を満たす重量比であることが必要である。

かかる重量比が 0.01 より小さいと、透明性が十分でない。

また 0.5 を超えると、得られるポリカーボネート樹脂の機械物性、耐熱性、透明性が悪くなることがある。

好ましい重量比は、0.03~0.4 であり、より好ましくは 0.05~0.3 である。

【0057】

本発明に用いるポリカーボネート樹脂(B)は、界面重合法、熔融重合法、溶液重合法等の従来公知の方法により製造することができる。

例えば、エステル交換触媒存在下、ビスフェノール A、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール、及びジフェニルカーボネートを加熱溶解し、フェノールを留去せしめる方法などが挙げられる。

decided corresponding to number average molecular weight of poly (alkylene oxide ) glycol .

This number average molecular weight is preferably 1, 000~100, 000.

Under 1,000, molecular weight of polycarbonate resin (B ) decreases and there are times when it becomes cause where property is inferior.

This number average molecular weight with more preferably 10, 000~90, 000, furthermore is preferably 2, 000~80, 000.

[0054]

As for polycarbonate resin (B ) which becomes from repeat unit which is displayed with above Formula (2) and (3) substantially, said repeat unit (2), (3) the below-mentioned Formula (4)

[0055]

(4)

[Mathematical Formula 3]

[0056]

It is necessary to be a weight ratio which fills up [In Formula (4), as for (II ) with weight of repeat unit which is displayed with above Formula (2), (III ) is weight of repeat unit which is displayed with above Formula (3). ].

When this weight ratio is smaller than 0.01, transparency is not fully .

In addition when it exceeds 0.5, there are times when mechanical property , heat resistance , transparency of the polycarbonate resin which is acquired becomes bad.

Desirable weight ratio , with 0.03 - 0.4, is more preferably 0.05~0.3.

[0057]

It can produce polycarbonate resin (B ) which is used for this invention , with the method of interfacial polymerization method , melt polymerization method , solution polymerization method or other prior public knowledge .

Under for example ester exchange catalyst existing, heating and melting it does bisphenol A , poly (alkylene oxide ) glycol , and the diphenyl carbonate , it can list method etc which removes phenol .

## 【0058】

本発明におけるポリカーボネート樹脂(B)は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比 60/40)の混合溶媒中 35 deg C で測定した還元粘度(濃度 1.2g/dl)が 0.1 以上であることが好ましい。

還元粘度が 0.1 より小さいと、耐熱性、機械物性低下の原因ともなる。

還元粘度に対する上限は、ポリマーが実質的に線状の重合体であれば、帯電防止効果の点でも機械物性の点でも高い方が好ましいが、実際のな重合の上限は 2.0 程度である。

還元粘度はより好ましくは 0.15 以上であり、さらに好ましくは 0.2 以上である。

## 【0059】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物はそれ単独で十分な帯電防止効果を有しているが、これにアニオン系、カチオン系、非イオン系等の界面活性剤を添加することにより、さらに帯電防止効果を向上させることができる。

これらの界面活性剤としては、ドデシルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキル磷酸エステル塩等があげられる。

## 【0060】

上記の界面活性剤の添加量は、ポリカーボネート樹脂組成物 100 重量部当たり 0.5~5.0 重量部であることが好ましい。

かかる添加量が 5.0 重量部を超えると、ポリカーボネート樹脂組成物の物性が低下したり、あるいは色調の面で好ましくないことがある。

また 0.5 重量部より少ないと、添加による制電効果が十分発揮されないことがある。

## 【0061】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、上記のポリエーテルエステル(A)、ポリカーボネート樹脂(B)、さらに必要に応じて、上記の界面活性剤、及び後述する各種の添加剤を、通常用いられている方法で、溶融混練することにより容易に混合して製造することができ

## 【0058】

As for polycarbonate resin (B) in this invention, it is desirable for reduced viscosity (concentration 1.2g/dl) which with 35 deg C in mixed solvent of phenol /tetrachloroethane (weight ratio 60/40) was measured to be 0.1 or more.

When reduced viscosity is smaller than 0.1, becomes also cause of heat resistance, mechanical property decrease.

As for upper limit for reduced viscosity, if polymer is polymer of linear state substantially, in point of antistatic effect and higher one is desirable in point of mechanical property, but upper limit of actual polymerization is 2.0 extent.

reduced viscosity with more preferably 0.15 or greater, furthermore is preferably 0.2 or more.

## 【0059】

As for polycarbonate resin composition of this invention it has possessed sufficient antistatic effect with that alone furthermore antistatic effect it can improve, but by adding anionic type, cationic type, nonionic type or other boundary surfactant to this.

As these boundary surfactant, you can list sodium dodecylsulfonate or other alkyl sulfonate, sodium dodecyl benzene sulfonate or other alkylbenzene sulfonate, alkyl sulfuric acid ester salt, alkyl phosphate ester salt etc.

## 【0060】

As for addition quantity of above-mentioned boundary surfactant, it is desirable to be a polycarbonate resin composition per 100 parts by weight 0.5~5.0 parts by weight.

When this addition quantity exceeds 5.0 parts by weight, property of polycarbonate resin composition decreases, or is a desirable thing in aspect of color.

In addition when it is less than 0.5 parts by weight, antistatic effect fully are times when it is not shown with addition.

## 【0061】

manufacturing method of polycarbonate resin composition of this invention is not something which especially is limited. Above-mentioned polyetherester (A), polycarbonate resin (B), furthermore usually is used with method which, mixing according to need, above-mentioned boundary surfactant, and various additive which it mentions later, easily by melt mixing doing, it can produce.

る。

中でも 2 軸押し出し機を利用した熔融混練が好ましい。

混合の温度は、おおむね 180 deg C から 300 deg C 程度であり、好ましくは 220 deg C から 280 deg C である。

【0062】

本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤を加えてもよい。

かかる各種の添加剤としては、ガラス繊維、金属繊維、アラミド繊維、セラミック繊維、チタン酸カリウスイカー、炭酸繊維、アスベスト等の繊維状強化剤、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、クレー、酸化チタン、酸化アルミニウム、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属フレーク、金属粉末等の各種充填剤、リン酸エステル、亜リン酸エステルに代表される熱安定剤あるいは酸化安定剤、光安定剤、滑剤、顔料、難燃化剤、難燃助剤、可塑剤などの添加剤を適宜配合しても差し支えない。

【0063】

なお、本発明のポリカーボネート樹脂組成物は優れた制電性と透明性を有しており、これを単独で用いることもできるし、他のポリカーボネート樹脂に混合して用いることもできる。

【0064】

ここで他のポリカーボネート樹脂としては、上記式(2)で表される繰り返し単位から実質的になるポリカーボネート樹脂が挙げられ、 $R^3$  及び  $R^4$  がともにメチル基であり、 $R^5$  及び  $R^6$  はともに水素原子であり、 $m$  及び  $n$  がともに 0 であるビスフェノール A 型のポリカーボネート樹脂が特に好ましく例示できる。

【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリカーボネート樹脂の本有する透明性を損なうことなく、水洗しても制電性能が低下しない永久的な帯電防止効果を有する樹脂組成物を得ることができる。

したがって、OA 機器、電子部材、自動車のハウジング、医療用部材、各種容器、カバー、

melt mixing which utilizes twin-screw extruder even among them is desirable.

temperature of mixture, from 180 deg C with 300 deg C extent, is 280 deg C in general from preferably 220 deg C.

[0062]

Including according to need various additives it is good to polycarbonate resin composition in this invention.

As this various additive, combining heat stabilizer or antioxidant, photostabilizer, lubricant, pigment, flame retarding agent, flame retardant auxiliary agent, plasticizer or other additive which is represented in glass fiber, metal fiber, aramid fiber, ceramic fiber, potassium titanate whisker, carbonate fiber, asbestos or other fibrous reinforcement, talc, calcium carbonate, mica, clay, titanium dioxide, aluminum oxide, glass flake, milled fiber, metal flake, metal powder or other various filler, phosphate ester, phosphite ester appropriately, it does not become inconvenient.

[0063]

Furthermore, to have possessed polycarbonate resin composition of this invention, also to use this with alone it is possible antistatic and transparency which are superior and, mixing to other polycarbonate resin, it is possible also to use.

[0064]

You can list polycarbonate resin which becomes from repeat unit which is displayed with above Formula (2) as other polycarbonate resin, substantially here,  $R^{<sup>3</sup>}$  and  $R^{<sup>4</sup>}$  are methyl group together, as for  $R^{<sup>5</sup>}$  and  $R^{<sup>6</sup>}$  together with hydrogen atom,  $m$  and  $n$  together 0 especially it can illustrate polycarbonate resin of bisphenol A type which is desirably.

[0065]

[Effects of the Invention]

According to this invention, book of polycarbonate resin without impairing the transparency which it possesses, water wash doing, it can acquire resin composition which possesses permanent antistatic effect where antistatic performance does not decrease.

Therefore, it is useful in housing, medical application member, various vessel, cover, film, sheet etc of

フィルム、シート等に有用である。

【0066】

【実施例】

以下実施例を挙げて本発明の好ましい態様について記載するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。

なお実施例中「部」は「重量部」を意味する。

【0067】

還元粘度は、特に指定のない限りフェノール/テトラクロロエタン(重量比 60/40)の混合溶媒中において濃度 1.2(g/dl)、35 deg C にて測定した値である。

【0068】

ガラス転移温度(Tg)及び融点(Tm)は、DSC により、昇温速度 10 deg C/分で測定した。

【0069】

衝撃強度は ASTM D256 に従い 1/8 インチで、熱変形温度(HDT)は ASTM D648 に従い、1/8 インチ、荷重 18.6kg/cm<sup>2</sup> で測定した。

【0070】

表面固有抵抗率は、樹脂組成物の成型品を 20 deg C、湿度 65%の条件下で 24 時間放置した後、超絶縁計(東亜電波工業株式会社製 SM-8210)を用いて印加電圧 1000V にて、水洗の前後に測定した。

成型品の水洗は、30 deg C の流水で 2 時間洗浄を行い、清浄な紙で水分をふき取った。

【0071】

透明性については、JIS Z 8730 に従って、ハンターの色差式における明度指数 L により評価した。

測定は、日本電色工業(株)製 Z-300A により、サンプル厚 2mm で透過法により測定した。

【0072】

[参考例 1]

OAequipment, electronic component, automobile.

[0066]

[Working Example(s)]

Listing below Working Example, it states concerning embodiment where the this invention is desirable, but this invention is not something where is limited inonly Working Example.

Furthermore "part" in Working Example means "parts by weight".

[0067]

If as for reduced viscosity, there is not especially appointment, concentration 1.2 (g/dl), it is a value which was measured with 35 deg C in in mixed solvent of phenol /tetrachloroethane (weight ratio 60/40).

[0068]

glass transition temperature (Tg) and it measured melting point (Tm), with heating rate 10 deg Cper minute due to the DSC.

[0069]

With 1/8 inch, measured heat distortion temperature (HDT) with 1/8 inch, load 18.6kg/cm<sup>2</sup> in accordancewith ASTM D648, impact strength in accordance with ASTM D256.

[0070]

With applied voltage 1000V, it measured surface specific resistance, on front and back of water wash molded article of resin composition after 24 hours leaving under condition of 20 deg C, humidity 65%, making use of ultramegohmmeter (Toa Electronics Ltd. (DB 69-060-0192) make SM-8210).

water wash of molded article did 2 hours washing with running water of 30 deg C, wiped off moisture with clean paper.

[0071]

Concerning transparency, following to JIS Z 8730, evaluation it did with lightness exponential L in color difference system of Hunter.

Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708) make due to Z-300A, it measured measurement, with the sample thickness 2mm due to transmission method.

[0072]

[Reference Example 1]

(ポリエーテルエステル(A)の製造)26.6部の5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、176.5部のジメチルテレフタレート、177.0部の1,6-ヘキサジオール、253部のポリエチレングリコール(数平均分子量2000)、及び0.2部のテトラブチルチタネートを精留塔及び攪拌装置を備えた反応器に入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、200 deg C に昇温した。

200 deg C でメタノールを留去しながら180分間反応を行った後反応物を、攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、常圧下、反応留出物を留去しながら120分かけて240 deg C まで昇温した。

その時点で徐々に反応系内を減圧し、70分後30mmHgとし、高粘度の重合体を得た。

得られたポリエーテルエステルの還元粘度は1.8、Tmは119 deg Cであり、Tgは検出できなかった。

【0073】

[参考例 2]

(共重合ポリカーボネート樹脂(B)の製造)90部のポリカーボネート樹脂(帝人化成製 L-1250)、10部のポリエチレングリコール(数平均分子量2000)、1.1部のジフェニルカーボネート、0.01部のビスフェノール A のナトリウム塩を精留塔及び攪拌装置を備えた反応器に入れ、容器内を窒素置換した後、常圧下、50 deg C に昇温した。

反応系内が溶融、均一になった後、攪拌装置を備えた真空留出系を有する反応器に入れ、常圧下、フェノール及び反応留出物を留去しながら120分かけて260 deg C まで昇温した。

その時点で徐々に反応系内を減圧し、70分後30mmHgとし、高粘度の重合体を得た。

得られたポリエーテルエステルの還元粘度は0.73、Tgは121 deg Cであった。

【0074】

[実施例 1]参考例 1 で製造したポリエーテルエステル、参考例 2 で製造したポリカーボネート樹脂及び界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダの表記の量を 30mmφ 同方向回転 2 軸エクストルーダー(池貝鉄工(株)製、PCM30)を用いて、ポリマー温度 240

(Production of polyetherester (A )) 5 -sodium sulfo dimethyl isophthalate , 176.5 part 1 and 6 -hexanediol , 253 polyethylene glycol of section of dimethyl terephthalate , 177.0 part of 26.6 part (number average molecular weight 2000 ), and you inserted tetrabutyl titanate of 0.2 part in reactor which has rectification column and stirrer , nitrogen substitution after doing inside the vessel , under ambient pressure , temperature rise you did in 200 deg C.

While removing methanol with 200 deg C, after doing 180 min reactions, while to insert reaction product , in reactor which possesses the vacuum distillation system which has stirrer , under ambient pressure , removing reaction distillate , 120minutes spending, temperature rise it did to 240 deg C.

vacuum it did inside reaction system gradually with time point , made 30 mm Hg of 70 minutes, later acquired polymer of high viscosity .

As for reduced viscosity of polyetherester which it acquires 1.8, as for Tm with 119 deg C, it could not detect Tg.

【0073】

[Reference Example 2 ]

(Production of copolymerized polycarbonate resin (B )) polycarbonate resin of 90 sections (Teijin Chemicals Ltd. (DB 69-089-1429 ) make L-1250 ), polyethylene glycol of 10 part (number average molecular weight 2000 ), you inserted sodium salt of bisphenol A of diphenyl carbonate , 0.01 section of 1.1 part in reactor which has rectification column and stirrer , nitrogen substitution after doing inside the container , under ambient pressure , temperature rise you did in 50 deg C.

While inside of reaction system to melt, after becoming uniform , toinsert in reactor which possesses vacuum distillation system which has stirrer ,under ambient pressure , removing phenol and reaction distillate , 120 minutesspending, temperature rise it did to 260 deg C.

vacuum it did inside reaction system gradually with time point , made 30 mm Hg of 70 minutes, later acquired polymer of high viscosity .

As for reduced viscosity of polyetherester which it acquires 0.73, as for Tg they were 121 deg C.

【0074】

As polycarbonate resin and boundary surfactant which are produced with polyetherester , Reference Example 2 which is produced with [Working Example 1 ] Reference Example 1 melt mixing it did quantity of transcription of sodium dodecyl benzene sulfonate under condition of polymer temperature 240 deg C, average residence time approximately 10 min

deg C、平均滞留時間約 10 分の条件下で溶融混練し、これをペレット化した。

次に射出成型機(名機製作所(株)製 M-50B)を用いて、シリンダー温度 240 deg C、金型温度 50 deg C にて射出成形を行い、2mm 厚の成型品を得、表面固有抵抗及び透明性の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

【0075】

[実施例 2]参考例 1 で製造したポリエーテルエステル、参考例 2 で製造したポリカーボネート樹脂、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、及びビスフェノール A 型のポリカーボネート樹脂(帝人化成製「バンライト」L-1250)の表記の量を用いて、実施例 1 と同様の操作を行い成型品を得、表面固有抵抗及び透明性の測定を行った。

結果を表 1 に示す。

【0076】

【表 1】

making use of 30 mm ;ph corotating twin-screw extruder (Ikegai Corporation (DB 69-053-7055 ) make, PCM 30 ), pelletizing did this.

Next it did injection molding with cylinder temperature 240 deg C, die temperature 50 deg C making use of injection molding machine (Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195 ) Ltd. make M-50B ),obtained molded article of 2 mm thickness , measured surface specific resistance and transparency .

Result is shown in Table 1 .

[0075]

It did operation of being similar to Working Example 1 and making use of quantity of transcription of polycarbonate resin (Teijin Chemicals Ltd. (DB 69-089-1429 ) make "Panlite " L-1250 ) of polycarbonate resin , sodium dodecyl benzene sulfonate , and bisphenol A type which are produced with polyetherester , Reference Example 2 which is produced with [Working Example 2 ] Reference Example 1,obtained molded article , measured surface specific resistance and transparency .

Result is shown in Table 1 .

[0076]

[Table 1]

	実施例	
	1	2
参考例 1 (部)	10	7
2 (部)	88	66
界面活性剤 (部)	2	2
ビスフェノールA型ポ リカーボネート (部)		25
表面固有抵抗率		
水洗前 $\log R(\Omega)$	11.9	12.3
水洗後 $\log R(\Omega)$	12.1	12.9
L 値	49	51

## 【0077】

[比較例 1] 実施例 1 において用いたポリエーテルエステルに代わって、市販の Elf Atochem Japan 製、ポリエーテルエステルアミド「PEBAX(MX1723B)」を用いて、実施例 1 と同様にして成型品を得、透明性の評価を行ったところ、L 値は 5 であった。

## 【0078】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、透明性を維持したまま、その表面固有抵抗率が水洗の前後で変わらず、永久的な制電効果を示した。

## [0077]

In place of polyetherester which is used in [Comparative Example 1] Working Example 1, molded article was obtained making use commercial Elf Atochem Japan make and of polyetherester amide "Pebax (MX1723B)", to similar to Working Example 1, when evaluation of transparency was done, L value was 5.

## [0078]

As for polycarbonate resin composition of this invention, while transparency was maintained, the surface specific resistance did not change at front and back of water wash, showed permanent system electric effect.